

МЕХАНИЗМ ВОДОРОДНОГО ИЗНАШИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Докт. техн. наук, проф. ПРИСЕВОК А. Ф.

Белорусский национальный технический университет

Актуальность исследований влияния водорода на физико-механические и эксплуатационные свойства деталей настолько очевидна, что этой проблемой в настоящее время занимаются во всем мире. Практически все трущиеся поверхности деталей из стали, чугуна, титана и других металлических материалов содержат повышенное количество водорода, а это в конечном итоге в любой период эксплуатации скажется на сроке их службы.

Термодинамический анализ адсорбции и абсорбции водорода металлами, а также результаты многочисленных экспериментальных и теоретических исследований систем «металл-водород» [1–15] свидетельствуют о том, что водород растворяется в окта- и тетрапорах кристаллической решетки металлов в ионизированном состоянии, накапливается в порах и других дефектах кристаллической решетки в молекулярной форме, вступает в химическое взаимодействие с различными элементами и фазами, имеющимися в металлах и сплавах, а также адсорбируется внутри металла на поверхностях микрополостей, пор, микротрещин и т. п. и сегрегирует на несовершенствах кристаллической решетки.

В зависимости от условий насыщения водородом и природы сплавов будут преобладать те или иные формы состояния водорода в металлах, между которыми существует динамическое равновесие. Различные формы существования водорода в стали подтверждаются опытами фракционного определения водорода в металлах [4–7]. С целью предотвращения диспергирования металлов, работающих в водородсодержащих средах, предпринимаются попытки создания компо-

зиционных материалов, пассивирующих к адсорбции и сорбции водорода, не разрушающихся при длительной эксплуатации и обладающих улучшенными техническими характеристиками.

Известно [2, 5–7], что взаимодействие водорода с металлами (не образующими гидридов) зависит от ряда факторов, наиболее важными из которых являются:

- химическое сродство металлов с водородом;
- радиусы междоузлий для различных металлов;
- радиус электронной оболочки водорода.

В то же время распределение водорода в металлах, и особенно в сплавах, осуществляется неравномерно и, главным образом, в поверхностных слоях, а наибольшая концентрация его, в зависимости от градиента температуры, отмечена по границам зерен стали, раздела карбид – матрица, в порах, во внутренних трещинах, около включений, что приводит к возникновению поля упругих напряжений. При высокотемпературном (600...800 °С) наводороживании дефекты кристаллической решетки не играют решающей роли в процессах адсорбции; определяющими факторами здесь являются электронная структура металлов и способность элементов и других фаз образовывать химические соединения с водородом. При сравнительно невысоких температурах (180...300 °С), напротив, дефекты кристаллической решетки металла играют значительную роль при наводороживании. Так, насыщение деформированного (при трении) металла водородом приводит к его сегрегации в дефектных местах кристаллической решетки, а количество растворенного водорода во много раз превышает аналогичный показатель в междоуз-

лиях кристаллической решетки. При кинетическом анализе состояние адсорбционных процессов определяется температурой T , давлением p и количеством (концентрацией) водорода, растворенного в единице объема металла S . В общем виде эта зависимость имеет вид

$$\varphi(S, p, T) = 0.$$

При термодинамическом анализе можно не учитывать поверхностных явлений и рассматривать абсорбцию водорода в объеме металла, а его концентрацию выражать в мольных долях, атомных по массе или объемных процентах, кубических сантиметрах на 100 г металла, миллионных долях (ppm) и т. д. Для наиболее распространенной системы железо–водород соотношение различных единиц таково: 1 ppm = 0,0001 % (по массе) = 0,00553 % (ат.) = 0,0873 % (объемн.) = 1,11 см³/100 г.

Источники наводороживания металлов и сплавов предопределяются условиями эксплуатации технологического оборудования в химически активных техногенных средах. Известно, что контактное взаимодействие трущихся тел есть сложный энергетический процесс, когда в зоне контакта развиваются механо- и физико-химические явления, имеющие свой энергетический баланс. Трение фрикционной пары трибологической системы является диссипативным процессом и сопровождается высокими локальными и объемными температурами, каталитическими, электрохимическими и другими процессами, которые приводят к изменению физико-механических и прочностных свойств сопряженных поверхностей, т. е. протекает комплекс процессов, приводящий к возникновению контактных сил, характеризующихся полем сил.

Если в условиях трения температура превышает критическую температуру распада компонентов техногенной среды (химического волокна, полимера, смазки, продуктов биосинтеза), то в зоне контакта появляются разнообразные продукты износа: газообразные, жидкие, твердые [1, 2], которые содержат значительное количество водорода. Установлены [2–5] три основных источника наводороживания металлов (рис. 1):

- первый источник, когда водород присутствует в качестве одного (или единственного) из компонентов газовой фазы. Происходит адсорб-

ция молекул водорода H_2 на поверхности, их диссоциация и поглощение металлом в виде растворенных атомов H (рис. 1а);

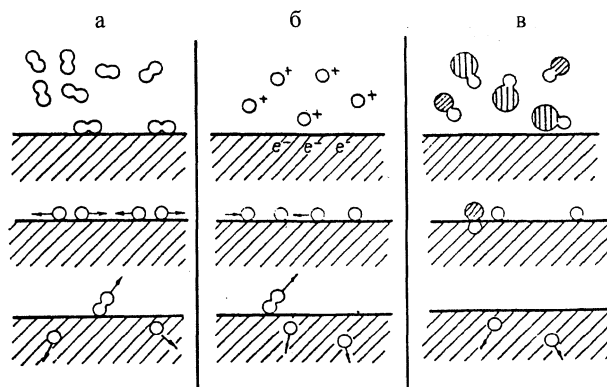


Рис. 1. Схематическое изображение источников наводороживания: а – газообразные молекулы H_2 адсорбируются на поверхности металла, диссоциируют и проникают в металл; б – ионы водорода соединяются с электронами на поверхности металла и образуют H ; в – водородсодержащие молекулы реагируют на поверхности металла с образованием H

- второй источник – водород присутствует в растворе в виде ионов H^+ (гидратированных), например, в кислотных средах. В этом случае (рис. 1б) в результате захвата электронов происходит образование атомов водорода, которые могут легко объединиться, формируя удаляющиеся в виде пузырьков газа молекулы H_2 , либо проникать в металл в виде H ;

- третий источник наводороживания связан с химической реакцией, при которой водородсодержащие молекулы взаимодействуют с металлом с освобождением водорода, который затем может проникать в металл в виде H (рис. 1в).

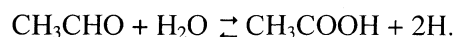
При производстве химических волокон, продуктов биосинтеза и медпрепаратов причинами выделений водорода являются все три источника, так как в одних случаях возникновение водорода связано со способностью микроорганизмов использовать для обмена веществ (метаболизма) органические и минеральные водородсодержащие соединения; в других случаях на начальном этапе технологии производства полиэфирных волокон осуществляются чисто химические операции (синтез мономеров, полимеризация и др.), в которых водород существует в виде H^+ ; иногда источник выделения водорода – механохимические и адсорбционные явления, протекающие в зоне трения полимера (полиэфирных волокон) с

химическим замасливателем и рабочей поверхностью металла. Главную роль при этом играет трение, которое, являясь катализатором, обеспечивает работу всей системы, комбинируя механические процессы с химическими и физическими. Особый интерес при этом представляет малоизученный биохимический путь выделения водорода при получении продуктов микробиологического производства.

Обобщение и анализ работы, характера и причин износа деталей, работающих в водородсодержащих средах, выявление источников наводороживания металлов и сплавов, установление состояния водорода в металлах и характера его взаимодействия с ними, определение мест протекания важнейших водородных процессов и видов воздействия водорода на металлы и сплавы, установление водородного изнашивания как самостоятельного вида разрушения металлов при трении в зависимости от динамики распределения концентрации водорода в поверхностных и приповерхностных слоях деталей трения позволили теоретически обосновать и экспериментально подтвердить существование еще одного важного источника выделения водорода и объяснить механизм его протекания и взаимодействия с металлами и сплавами. К числу известных трех основных источников наводороживания металлов и сплавов, когда водород присутствует: в компонентах газовой среды, в ионном (гидратированном) состоянии кислотных сред, в химических реакциях мы отнесли еще один важный источник выделения водорода – биогенный водород [5], появление которого связано со способностью микроорганизмов использовать для обмена веществ (метаболизма) широкий круг органических и минеральных соединений, которыми насыщена техногенная среда химических, нефтехимических и микробиологических производств. Такая способность обусловлена наличием у микроорганизмов большого разнообразия ферментов, участвующих в энергетическом обмене. К ним относятся дегидрогеназы и цитохромная система, являющиеся переносчиками водорода:



или на примере культуральной жидкости (аминокислоты):



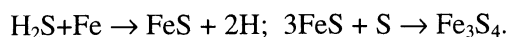
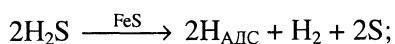
Основные фазы выделения биогенного водорода в техногенную среду белковых веществ выражаются биохимическими реакциями, протекающими в процессе обмена веществ и энергии (ассимиляция и диссимиляция) микроорганизмов.

Таким образом, накопление водорода, появление локальных рыхлотов (вспучивания) в местах его концентрации и трение приводят к водородному изнашиванию поверхностных слоев деталей узлов трения, а изыскание эффективных путей повышения износостойкости деталей, подверженных воздействию химически и микробиологически активных (техногенных) сред, требует анализа явлений и процессов, происходящих при трении и изнашивании во всех слоях трибосистемы. При этом осуществляется трансформирование подсистем, приводящее трибосистему в наиболее адаптивное энергетическое и структурное состояние, т. е. происходит ее структурная приспособляемость. Сопротивление изнашиванию определяется напряженно-деформированным состоянием рабочего поверхностного слоя детали. Он представляет собой: 1) адсорбированный слой техногенной среды или смазочного материала; 2) слой вторичных структур, составляющих продукты химического взаимодействия при трении наиболее термодинамически активных элементов основного материала и внешней среды; 3) подповерхностный слой, характеризующийся деформированной структурой с большим количеством дефектов; 4) основной материал защитного покрытия.

Таким образом, при механохимическом и водородном изнашивании процесс разрушения поверхностного слоя в основном определяется протеканием трибохимических реакций, характер и скорость протекания которых зависят от слоя вторичных структур. Это положение является важным при выборе материалов и методов для формирования защитных водородостойких покрытий.

Практика эксплуатации технологического оборудования производства белково-витаминных концентратов (БВК) показала, что рабочая среда (культуральная жидкость) способствует активной электрохимической и биохимической коррозии рабочих поверхностей деталей с интенсив-

ным выделением атомарного водорода. Результаты биохимических исследований и анализ процесса биосинтеза микроорганизмов на углеводородсодержащем сырье позволили представить механизм биокоррозии следующим образом. Взаимодействие микроорганизмов начинается с попадания их на поверхность металла, адсорбции (при трении) в зоне контакта и формирования в местах дефектов симбиотических колоний. Находясь в анаэробных условиях, т. е. без свободного молекулярного кислорода, они начинают интенсивно размножаться, создавая микроцентры биохимической активности, в которых процесс биокоррозии стимулируется анодной реакцией при воздействии продуктов жизнедеятельности сульфатовосстанавливающих бактерий. Продукты метаболизма бактерий разрыхляют энергетически активные участки металла, образуя в них вздутия и активируя анодное растворение железа. Анаэробная зона становится анодом, зона по краям – катодом. При анодном растворении образуется Fe^{2+} , на катоде протекает процесс с восстановлением атомарного водорода. Образующийся в анаэробных условиях сероводород взаимодействует с железом, образуя сульфид железа и свободный атомарный водород:



Сульфид железа способствует усилению процесса коррозии. Пленка сульфида превращается в Fe_3S_4 , что сопровождается большими поверхностными напряжениями, в результате которых она разрушается. В обнаженные (ювенильные) участки металлической поверхности интенсивно адсорбирует химически активный водород, концентрируясь на некоторой глубине у максимума температуры. Вследствие значительных градиентов температуры и напряжений при трении создается высокая локальная концентрация водорода в поверхностном слое детали, что обуславливает проявления эффекта Ребиндера.

Процесс проникновения водорода в металл схематично можно представить состоящим из следующих этапов [6, 7]: 1) конденсация газообразного водорода на поверхности металла (физическая адсорбция); 2) диссоциация на поверхности молекул на отдельные атомы (активирован-

ная адсорбция, хемосорбция); 3) переход атомов через поверхность внутрь металла (растворение водорода в металле); 4) перенос атомов водорода с поверхности вглубь металла.

Если поверхность твердого тела соприкасается с газом, то концентрация газа на поверхности почти всегда выше, чем в газовой фазе. Это явление (адсорбция) связано с обрывом межатомных связей у атомов на поверхности металла. Природа связи с газами атомов металла, выходящих на поверхность, не одинакова. При низких температурах, когда кинетическая энергия молекул газа невелика, наблюдается физическая адсорбция. В этом случае каждая молекула газа удерживается на поверхности твердого тела вандер-ваальсовыми силами, которые имеют малые значения, и действие их распространяется на много слоев атомов. При повышенных температурах физической адсорбцией водорода на металлах можно пренебречь. В этих условиях происходит химическая абсорбция водорода, обусловленная образованием прочных связей между газом и поверхностными атомами. Для этого необходимо сближение атомов и преодоление активационного барьера. Силы химических связей действуют на очень малом расстоянии, не превышающем размеров молекулы, поэтому хемосорбция всегда мономолекулярна [3]. Очевидно, что условия протекания хемосорбции водорода зависят от природы металла.

Как известно [2, 3, 5], молекулярный водород даже при высоких давлениях и температурах не проникает в металл. Необходима диссоциация его на атомы: $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$. Следовательно, концентрация растворенного водорода будет зависеть от парциального давления молекулярного водорода и степени его термической диссоциации, которая изменяется с температурой. Термическая диссоциация водорода при температурах до 1000 °С очень мала (константа диссоциации реакции $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$, $K_p = 2p_{\text{H}} / p_{\text{H}_2}$ при 1000 °С равна $5,17 \cdot 10^{-19}$).

Таким образом, насыщение металла водородом происходит не путем термической диссоциации молекулярного водорода в газовой фазе, а благодаря диссоциации водорода на поверхности металла и образованию различных химических комплексов в результате каталитического действия металла. Даже при сравнительно невы-

соких температурах (300...600 °C) наблюдаются интенсивное насыщение и проникновение водорода в металл, поскольку скорость распада молекул водорода на атомы на поверхности намного превосходит скорость распада в газовой фазе.

Поэтому взаимодействие водорода с металлами и сплавами тесно связано с их электронным строением, электронной конфигурацией атомов, располагающихся в углах кристаллической решетки металла. При растворении водорода в металле изменяются энергетические условия в металлической матрице. Благодаря наличию протонного газа меняются эффективные радиусы ионов в узлах кристаллической решетки и зазоры между ними, а заряд ионов вследствие экранизации электронами становится намного меньше заряда протона, в связи с чем растворимость водорода, как и других газов, в металлах зависит от: а) структуры кристаллической решетки металла; б) размера и химической активности атомов газа; в) наличия примесей, дефектов решетки и т. п. При этом растворенный газ может образовать с металлом растворы внедрения и замещения, химические соединения. Растворение газа в металлах происходит до тех пор, пока не установится его определенная концентрация, соответствующая состоянию равновесия с окружающей средой. Любое изменение внешних условий сопровождается газовой выделением или газопоглощением в зависимости от того, какой из этих процессов может вновь привести к равновесному состоянию.

При электролитическом насыщении водород распределяется неравномерно, главным образом – в поверхностном слое металла. При этом он концентрируется в стали по границам зерен, границам раздела карбид–матрица, в порах, во внутренних трещинах, около включений, создавая большие давления, поскольку при комнатной температуре растворимость водорода в кристаллической решетке железа незначительна.

При высокотемпературном наводороживании дефекты кристаллической решетки не играют решающей роли в процессах адсорбции; определяющими факторами в этом случае являются электронная структура металлов и способность элементов и других фаз образовывать химические соединения с водородом. При сравнительно невысоких температурах, наоборот, дислокации и другие дефекты кристаллической решетки ме-

талла играют значительную роль при наводороживании [3]. Так, насыщение деформированного металла водородом приводит к его сегрегации у дислокаций и других дефектных мест кристаллической решетки. При этом количество растворенного водорода, связанное с дефектами решетки, может во много раз превышать его количество в междоузлиях кристаллической решетки. Между растворенными атомами водорода и дислокациями при сравнительно низких температурах могут быть взаимодействия разного рода: химическое, электрическое и упругое, но при высоких температурах атмосфера Коттрелла термодинамически неустойчива, и концентрация примесных атомов по всему объему металла выравнивается.

С увеличением содержания углерода в стали растет содержание карбидной фазы, в которой водород практически нерастворим, и соответственно уменьшается количество ферритной составляющей, что приводит к снижению растворимости водорода при высокотемпературном наводороживании. Одновременно увеличиваются межфазовые поверхности раздела, в результате чего содержание водорода при электрохимическом насыщении возрастает.

Растворимость водорода в металле меняется с изменением давления газа по закону квадратного корня, т. е. она прямо пропорциональна парциальному давлению атомарного водорода в газовой фазе.

Процесс растворения водорода в эндотермических окклюдерах сопровождается значительным поглощением теплоты, что, в соответствии с принципом Ле Шателье–Брауна, указывает на увеличение растворимости с повышением температуры. Растворимость водорода экспоненциально зависит от температуры, но данные различных авторов по этому вопросу существенно разнятся [6, 7].

Наиболее распространенным механизмом переноса водорода является диффузия в кристаллической решетке. Механизм диффузии водорода в металлах подчиняется тем же закономерностям, что и механизм диффузии примесей в твердых растворах внедрения, т. е. зависит от размеров атомов, параметров строения и плотности кристаллической решетки металлов и т. д. Вследствие малых размеров атомов водород очень быстро диффундирует в большинстве ме-

таллов, особенно в металлах с объемно центрированной структурой. Однако существуют материалы, где процесс диффузии протекает слишком медленно по сравнению с растрескиванием металлов. Такие наблюдения вызвали интерес к альтернативным механизмам переноса водорода, среди которых особое место занимает движение водорода с дислокациями в форме атмосферы Коттрелла [2]. Этот механизм впервые был предложен Бастиеном и Азоу [8]. Перенос водорода здесь может происходить с гораздо большей скоростью, чем при объемной диффузии, поскольку, объединяясь с дислокациями, атомы H приобретают тенденцию к ориентированному (а не к беспорядочному) перемещению, часто направленному к стокам дислокаций в материале.

Установленные закономерности распределения водорода в металлах и сплавах позволяют управлять тепловыми процессами растворения водорода в металлах, которые складываются из теплоты диссоциации водорода и собственно теплоты растворения атомов водорода в металле. Диссоциация водорода сопровождается затратой энергии, и ее величина всегда отрицательна. Теплота растворения атомов водорода, характеризующая энергию связи с атомами металла, всегда положительна.

При эндотермической абсорбции водорода, когда при непосредственном взаимодействии металла с молекулярным водородом гидриды не образуются, термины «абсорбция», «растворение» и «окклюзия» могут только в первом приближении характеризовать равновесное насыщение металла водородом. Абсорбция водорода в металлах VIA–VIIA и IB групп протекает с общим суммарным отрицательным эффектом (эндотермическое растворение), поэтому количество абсорбированного водорода с повышением температуры возрастает (рис. 2). Для этих металлов зависимость растворимости водорода от температуры при постоянном давлении водорода 0,1 МПа имеет вид

$$S = K_s \exp(-\Delta H / 2RT),$$

где S – количество растворенного водорода; K_s – константа; ΔH – теплота абсорбции, кДж/моль; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура, К.

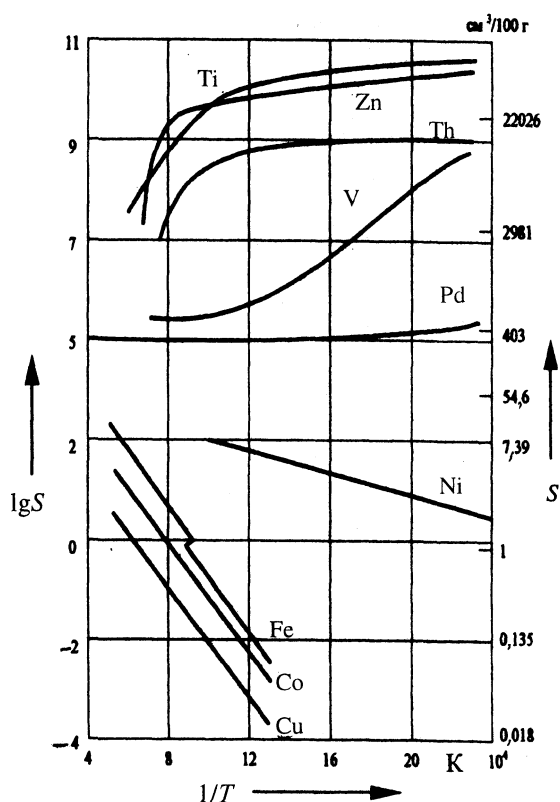


Рис. 2. Зависимость абсорбции водорода от обратной температуры $1/T$, К, для ряда металлов

Обычно температурная зависимость растворимости водорода в металлах представляется уравнением

$$\lg S = (-\Delta H / 4,576 T) + \text{const.}$$

Графическая зависимость $\lg S - 1/T$ выражается прямой линией, по наклону которой можно найти теплоту абсорбции ΔH . Зависимость давления водорода в порах от его концентрации и температуры (рис. 3) свидетельствует о том, что с повышением температуры и уменьшением концентрации водорода давление в порах снижается. На основании анализа термодинамического состояния системы металл–водород можно судить о возможности образования химических соединений или твердых растворов в конкретных металлах и сплавах.

В микроструктуре металлов есть много мест, где присутствие водорода может быть определяющим с точки зрения разрушения. К их числу относятся сама решетка, граница зерен, а также растворенные элементы, некогерентные и когерентные выделения, полости и дислокации.

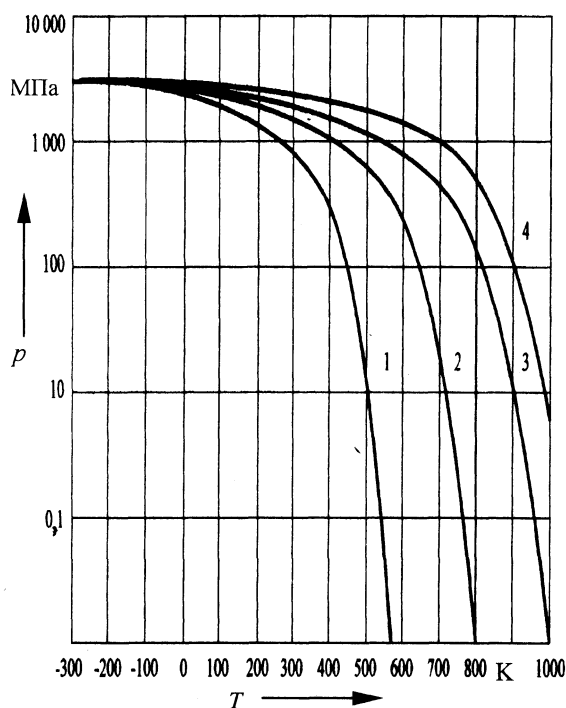


Рис. 3. Зависимость давления водорода в порах от температуры для стали с различным содержанием водорода (в мл/100 г – цифры у кривых)

В наиболее крупном масштабе водород диффундирует к местам максимального трехосного напряжения вблизи вершин трещин. В условиях пластического раскрытия трещины такие напряжения возникают очень близко от ее вершины. Во всей пластической зоне у вершины трещины водород может накапливаться в любом из мест (рис. 4). Перенос в пластической зоне вполне может происходить преимущественно путем

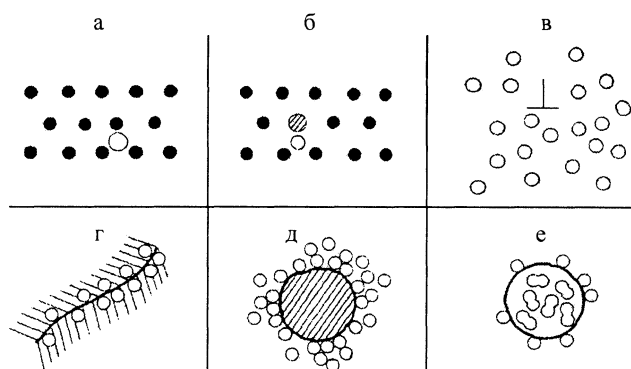


Рис. 4. Схематичное изображение возможного поведения водорода в микроструктуре металла: а – твердый раствор; б – образование пар с растворенным элементом; в – дислокационная атмосфера; г – накопления на границах зерен; д – накопления на границах выделений в матрице; е – рекомбинация и накопление в H_2 полостях

диффузии, особенно в сталях, поскольку размеры таких зон часто малы в условиях роста трещин при высокой прочности. Однако по имеющимся данным нельзя исключить и возможность дислокационного переноса водорода. В других материалах, где коэффициенты диффузии водорода малы, дислокационный транспорт наиболее вероятен [1, 9].

Примером водородного процесса, связанного с водородом в растворе, является растрескивание металла путем скола. Скол обычно рассматривают как результат процесса атомного разделения, свойственного самой кристаллической решетке, хотя имеются свидетельства наличия интенсивного и сильно локализованного пластического течения на поверхности скола. Водород в растворе может быть причиной индуцированного деформацией образования гидридов в некоторых сплавах (например, титана), а эти гидриды, в свою очередь, способны разрушаться путем скола.

Важная микроструктурная особенность металлов – границы их зерен, о чем свидетельствуют и часто встречающиеся случаи интеркристаллитного растрескивания. При этом точно неизвестно, накапливается водород на границах зерен, ослабляя межатомные связи, или рекомбинируется, образуя H_2 , или же механизм его влияния иной. Правда, разрушение, связанное с образованием H_2 , является наименее вероятным. Водород способен накапливаться и на границах между матрицей и выделениями, особенно если последние некогерентны. Наличие водорода может уменьшать прочность этой границы раздела, облегчая тем самым зарождение растрескивания. Если же количество водорода достаточно велико, то он может способствовать росту полостей на границе раздела за счет повышения давления H_2 . Последний случай возможен при дислокационном переносе водорода, если он доставляется к границам выделения быстрее, чем удаляется от них путем диффузии. С такой точки зрения интерпретировались случаи вязкого разрушения, ускоренного присутствием водорода. Однако наблюдающееся во многих случаях уменьшение размеров лунок на поверхностях разрушения в водороде позволяет предположить, что присутствие водорода отражается, главным образом, на зарождении полостей.

Анализ условий эксплуатации деталей в водородсодержащих средах позволил выделить

два вида воздействия водорода на металлы и сплавы:

1) воздействие, главным образом, при отрицательных и невысоких температурах, когда не происходит видимых химических реакций, т. е. так называемое физическое воздействие водорода на металлы (водородная хрупкость);

2) физико-химическое воздействие, когда происходит химическое взаимодействие водорода с различными фазами и отдельными компонентами сплава как на поверхности, так и в объеме металла (водородная коррозия).

Водородная хрупкость связана с растворением водорода в самой решетке, а также с концентрацией его в определенных зонах, таких как вершины субмикротрещин, межзеренные границы, межфазные поверхности металла. При этом для зарождения и развития трещин, т. е. проявления водородной хрупкости, необходимо приложение нагрузки. В условиях совместного действия напряжений и водорода водородная хрупкость не сопровождается образованием новых фаз и изменением микроструктуры. Следует отметить, что водородная хрупкость может возникать как в наводороженных, так и в ненаводороженных образцах при деформировании их в водородных средах. В последнем случае насыщение образцов водородом происходит в процессе деформирования [10].

Существует много видов водородной хрупкости металлов, но обязательным условием ее проявления является наличие одновременно водорода и напряжений, которые возникают под воздействием различных факторов, в том числе давления самого водорода. Водородная хрупкость обратима, однако при растрескивании металла под воздействием внутренних и внешних напряжений она становится необратимой.

Физико-химическое воздействие водорода на металл сопровождается химическим взаимодействием водорода с отдельными фазами и компонентами сплава (восстановлением карбидных и других фаз, образованием гидридов), что приводит к изменению микроструктуры металла. Водородная коррозия необратима, и никакой термической обработкой не удастся восстановить первоначальные свойства металла. В отличие от водородной хрупкости в данном случае разрушение металла может происходить даже без приложения внешней нагрузки.

Исследования и практические наблюдения за работой металлов в разнообразных условиях эксплуатации свидетельствуют о том, что присутствие водорода приводит к увеличению хрупкости всех без исключения металлов; случаев увеличения пластичности металлов при окклюзии водорода не было. Вследствие наводороживания изменяются почти все механические характеристики стали: показатели пластичности (относительное удлинение δ и относительное сужение Ψ), пределы пропорциональности, текучести и прочности, ударная вязкость и работа разрушения [1, 3, 10]. В зависимости от исходных свойств, а также параметров наводороживания характеристики стали в различной степени меняют свою величину. Например, у пластичных сталей под воздействием водорода резко снижаются показатели δ и Ψ , в то время как прочность почти не меняется. У высокопрочных сталей, наоборот, отмечается значительное снижение предела прочности. Снижение этих основных механических характеристик сопровождается уменьшением удельной работы разрушения образца [1, 10].

Снижение δ и Ψ начинается уже при весьма незначительных количествах внедренного в металл водорода ($1...2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$) и достигает максимального стабильного значения при концентрации водорода $5...10 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. Более интенсивное наводороживание не приводит к дальнейшему снижению этих показателей. Однако после вакуумного отжига при 400°C содержание водорода резко уменьшается и пластические свойства значительно улучшаются. Следовательно, на пластичность металла влияет только водород, растворенный в решетке стали в виде атомов. Роль молекулярного водорода незначительна [8]. Сравнительные исследования диаграмм железа и мягкой стали, содержащих различные количества водорода, позволили установить, что водород препятствует появлению площадки текучести, которая обычно выявляется при испытаниях мягкой стали на растяжение.

Накопленный теоретический и экспериментальный материал позволяет следующим образом определить характер влияния водорода на механические свойства металлов [2, 10–12]:
1) разрушающие напряжения, как правило, снижаются пропорционально содержанию водорода;
2) обе характеристики пластичности (δ и Ψ)

снижаются при увеличении концентрации водорода до $5...8 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, в дальнейшем оставаясь без изменения на низком уровне; 3) степень снижения пластичности уменьшается с повышением скорости деформации так, что при ударных испытаниях водородное охрупчивание практически не наблюдается; 4) «провал» пластичности под влиянием водорода происходит в интервале температур от -100 до $+100 \text{ }^\circ\text{C}$; 5) склонность стали к водородному охрупчиванию зависит от фазового и структурного состояний металла; 6) данные по влиянию водорода на твердость и микротвердость неоднозначны, хотя большинство авторов считает, что эти характеристики повышаются.

Изучение химической степени сродства металлов с водородом – основное направление при создании водородостойких металлов, сплавов и композиционных материалов. Растворимость водорода в сталях и сплавах используют для оценки их применимости в эксплуатации при различных температурах и давлениях. Так, на термодинамическое равновесие системы железо–легирующий элемент (ЛЭ)–водород влияет не только парциальное давление растворенного газа, но и концентрация легирующего элемента. Поэтому в сравниваемых условиях (p , T) активность водорода, растворенного в железе, равна активности водорода, растворенного в сплаве, т. е. $|a_{\text{H}}|_{\text{Fe}} = |a_{\text{H}}|_{\text{Fe-ЛЭ}}$. Обычно абсорбционные процессы сопровождаются экзо- или эндотермической теплотой, которая затрачивается или выделяется при насыщении водородом металлов. В то же время процесс растворения водорода в металлах состоит из ряда элементарных физико-химических процессов, каждый из которых имеет определенную энергию активации. При этом адсорбционные процессы на поверхности металла и абсорбционные на внутренних микроповерхностях протекают с выделением теплоты. Истинное растворение водорода в стали происходит с поглощением теплоты. Химическое взаимодействие водорода с металлами сопровождается выделением теплоты; ассоциация в дефектах кристаллической решетки происходит с мгновенным (порядка $10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$) выделением большого количества теплоты ($\sim 435 \text{ кДж/моль}$) благодаря освобождению энергии связи. При низких, комнатных и повышенных температурах

скорость диффузии водорода в металлах на несколько порядков выше, чем для других примесей внедрения. Так, в α -железе при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии водорода в 10^{12} раз больше коэффициентов диффузии углерода и азота [2, 7]. При низких температурах процесс диффузии представляет собой зонное движение; при комнатных – термически активированные (некогерентные) процессы; при повышенных температурах (до $200 \text{ }^\circ\text{C}$) – термически активированные надбарьерные переходы; при температурах более высоких (свыше $400 \text{ }^\circ\text{C}$) – жидкостную диффузию [7]. Первые три механизма весьма важны при выборе и создании водородостойких материалов (металлов и сплавов), а тепловые процессы, протекающие при взаимодействии водорода с металлами и сплавами, были положены в основу выбора и создания водородостойких покрытий. Известно, что по характеру взаимодействия с водородом металлы разделены на несколько групп.

В качестве исследуемой была принята третья группа металлов, включающая Fe, Cr, Ni, Cu, Hg, Co, Al, Pt, которые растворяют водород с образованием истинных растворов (эндотермические окклюдеры) и тем самым оказывают влияние на его подвижность за счет формирования кристаллической решетки, фазового состава, структуры и т. д. Установлено, что легирование сталей и сплавов хромом (Cr) оказывает замедляющее действие на диффузионную подвижность водорода. Наиболее заметно это действие проявляется при введении Cr до $12...14 \text{ } \%$. Резкое снижение диффузионной подвижности водорода отмечено при введении в сплавы кремния (Si), твердые растворы которого неоднородны, атомы кремния образуют в сплаве (металле) комплексы, нерастворяющие водород, а следовательно, и непроницаемые для него. Особый интерес представляют сведения о диффузии водорода в никеле (Ni). Так, в сплавах, содержащих $\sim 37 \text{ } \%$ Ni, коэффициент диффузии водорода очень незначителен. В то же время следует отметить, что только по параметрам диффузии отдельных металлов нельзя судить об их влиянии на диффузионную подвижность водорода в сплавах. Необходимо учитывать влияние ЛЭ на фазовый состав, структуру, образование новых фаз и т. д.

Выполненный анализ и сравнительная оценка эффективности водородостойких покрытий на

рабочих поверхностях металла позволили отдать предпочтение порошковым самофлюсующимся сплавам на никелевой основе: Ni–Cr–B–Si–C. Эти сплавы применяют для нанесения защитных покрытий на детали, работающие при интенсивном износе и одновременном воздействии агрессивной среды, высоких температур и давлений.

Для третьей группы металлов, являющихся основой самофлюсующихся сплавов (Ni свыше 70 % и Cr до 20 %), характерно увеличение растворимости водорода с повышением температуры, причем изменение концентрации водорода в металле пропорционально корню квадратному из давления, что свидетельствует об образовании «истинных растворов». Кинетика образования таких растворов определяется тремя процессами: поверхностной адсорбцией (физической или активированной), растворением водорода в прилегающих к поверхности областях и диффузией водорода вглубь металла. Общая скорость процесса определяется скоростью наиболее медленного из вышеупомянутых процессов. Также известно [5–7], что растворимость водорода в металлах может определяться химическими факторами подобно процессу химической сорбции. Это подтверждается тем, что эндотермические поглотители, которые растворяют водород в количестве менее 0,1 % (ат), располагаются между экзотермическими окклюдерами, которые способны поглотить водород в количестве более 0,1 % (ат), и элементами, не абсорбирующими водород вообще или очень мало (W, Au, Zn, Ta, In, Tl, Hg). Отсюда следует, что взаимодействие водорода с металлами (которые не образуют гидридов) зависит от ряда факторов, наиболее важными из которых являются: химическое сродство элементов с водородом, радиусы междоузлий для различных металлов и радиус электронной оболочки водорода.

Исследование влияния концентрации легирующих элементов на термодинамическое равновесие системы Fe–ЛЭ–H дает представление о количественных закономерностях и процессе диффузии водорода в металлах, что является основой для большинства сплавов, в которых не происходят процессы гидридообразования. Введение легирующих элементов приводит к изменению внутреннего строения металла, его структуры и фазового состава, состояния поверхности, дефектности и т. д. Все эти изменения могут су-

щественно влиять на диффузионную подвижность водорода в металле. На поверхности входа и выхода водорода из металла могут образовываться слои, также существенно влияющие на диффузионные процессы. Элементы внедрения снижают подвижность водорода, так как образуют соединения в металле, менее проницаемые для водорода. Занимая междоузлия в кристаллической решетке, они препятствуют перемещению атомов водорода. Так, в [7] отмечено, что легирование металлов хромом в пределах 12...14 % (что характерно для самофлюсующихся сплавов) замедляет диффузионную подвижность водорода, а повышенные эксплуатационные свойства самофлюсующихся сплавов обусловлены не только присутствием в них хрома и никеля, но также бора и кремния. Флюсующие элементы В и Si, вводимые диффузионным путем в каждую частицу порошка в определенном количестве (2...4 и 3...5 % соответственно), требуемой толщины и фазового состава, обеспечивают: самофлюсуемость, высокую технологичность порошка и повышенную прочность сцепления с упрочняемой поверхностью детали. Бор и кремний образуют с никелем легкоплавкие эвтектики с температурой плавления 950...1080 °С, восстанавливают окисные пленки на поверхности частиц порошка и подложки с образованием боросиликатных шлаков, снижают выгорание легирующих элементов, образуют бориды никеля Ni_3B и хрома CrB и Cr_5B_3 , имеющие более высокую твердость и пластичность по сравнению с карбидами.

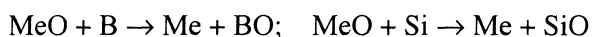
Теоретические и экспериментальные исследования особенностей формирования микроструктуры и фазового состава водородостойких покрытий из самофлюсующихся сплавов и композиций на их основе [15], а также систематизация и анализ основных порошковых сплавов отечественного и зарубежного производства показали, что самофлюсующиеся сплавы, содержащие бор и кремний, по значимости представляют их важную самостоятельную группу. Они многофазны и состоят из матричного α и γ твердого раствора, боридов и карбидов.

Результаты исследований состава и структуры покрытий из наиболее распространенных самофлюсующихся сплавов на никелевой основе [12–15] позволяют сделать следующие обобщения:

1. Формирование защитного покрытия с заданным структурным состоянием определяется оптимальным температурно-временным воздействием, превышение которого активизирует диффузионные процессы и шлакообразование, резко снижает процентное содержание легирующих элементов, главным образом, бора и кремния.

2. Самофлюсующиеся многокомпонентные Ni–Cr–B–Si–C сплавы являют композицию элементов, позволяющую формировать покрытия следующего комплекса свойств:

– способность сплава в процессе термической обработки к восстановлению окисных пленок, образовавшихся на подложке и частицах порошка, и образованию монолитного покрытия. Это свойство достигается за счет наличия в составе сплава флюсующих элементов бора и кремния, которые по реакции замещения:



раскисляют окисные пленки и выходят на поверхность в виде боросиликатного шлака;

– относительно невысокая температура плавления (1100...1150 °C) обеспечивается за счет образования в сплаве сложной легкоплавкой эвтектики Ni–B–Si, преимущественно γ – Ni + Ni₃B.

Техногенная среда белковых веществ (культуральная жидкость) производств микробиологического синтеза, попадая в зону фрикционного контакта, активно взаимодействует с рабочими поверхностями металла. В основе такого взаимодействия лежат биохимические и трибохимические процессы, способствующие ускорению деструкции продуктов биосинтеза и образованию активных частиц – радикалов, которые легко формируют новые химические соединения как между собой, так и с металлом поверхности.

Процессы взаимодействия на поверхностях контакта биосреда–металл протекают при активном участии микроорганизмов, жизнедеятельность которых вызывает микробиологическую (бактериальную) коррозию, а трение – электрохимическую коррозию металлов. Особенностью этих процессов является их совместное протекание, причем каждый из них инициирует и развивает друг друга. Биокоррозионные процессы разрушают рабочий слой деталей, образуя на поверхности контакта микродефекты и микро-

трещины, которые способствуют разрушению поверхности благодаря развитию в них адсорбционного эффекта понижения прочности (эффект Ребиндера). Воздействие на металл биогенного водорода (протоны, электроны) и водорода, выделяющегося в результате трибохимических реакций, проявляется в адсорбции его на рабочих поверхностях деталей. Вследствие деформации тонких поверхностных слоев при трении, разрыхленных биокоррозионными процессами, образуется гидридофильная зона на поверхностном слое, в которую активно проникает водород. Диффундирующий внутрь металла водород концентрируется в приповерхностном слое, где располагается максимум температуры при трении. Глубина проникновения и концентрации водорода приводят к возникновению внутренних напряжений (до 10 ГПа), многочисленным микротрещинам и, как следствие, к мгновенному разрушению поверхностного слоя (локального вспучивания, охрупчивания).

Как показывают результаты наших исследований [10–12], влияние микроорганизмов на металл заключается в том, что они:

– в процессе своего развития разрушают минеральные ингибиторы в среде, чем стимулируют коррозию металла;

– в процессе метаболизма с окружающей средой образуют агрессивные химические соединения;

– создают микроцентры гальванической активности на контактирующих поверхностях;

– удаляют электроны с поверхности, образуя биохимически активные элементы.

В благоприятных условиях бактерии быстро размножаются и приспосабливаются к изменяющимся физическим, химическим и биологическим условиям среды. Попадая на поверхности трения, они создают на деталях микроцентры коррозионной активности, вызывающие биоповреждения металла. В соответствии с классификацией [12], обобщенный механизм биоповреждений микроорганизмами объединяет следующие этапы: перенос микроорганизмов на поверхности контактирующих изделий; их адсорбция на поверхностях; образование микроколоний и их рост до размеров, видимых невооруженным глазом, сопровождаемый появлением коррозионно-активных метаболических продуктов и локальным накоплением электролитов с

избыточным содержанием гидроксония; накопление продуктов метаболизма, образующихся в результате жизнедеятельности микроорганизмов на поверхности изделий; стимулирование процессов коррозионного разрушения металлов и старения полимеров; синергизм биоповреждений, происходящий как результат воздействия ряда факторов и взаимного стимулирования процессов разрушения (коррозии, старения, биоповреждений), а также развитие биоценоза.

Биоповреждаемость поверхностей трения технологического оборудования при контакте с техногенной средой микробиологических производств, трибодеструкция органосоединений и полимеров под действием высоких микроконтактных давлений в сочетании с температурными градиентами предопределяют для всего комплекса вариантов триботехнических систем процессы изнашивания поверхностного слоя деталей. Любое фрикционное взаимодействие сопровождается разрыхлением поверхностных слоев материалов, их разрушением или остаточным изменением формы поверхности тела, происходящим вследствие механического контактного воздействия. Явление изнашивания материалов в узлах трения настолько сложно и многообразно, что даже в конкретных условиях эксплуатации, определив основные причины, трудно установить и охарактеризовать все его оттенки. Практически всегда один основной механизм сопровождается проявлением других видов изнашивания.

При производстве белковых веществ происходящие на фрикционном контакте механические, физические и химические взаимодействия поверхностей усиливаются воздействием биохимически активной, коррозионной среды. Разрушение и рекомбинация молекул и структурных образований в зоне фрикционного контакта приводят к изменению свойств граничных поверхностных слоев деталей и их разрушению. Характер взаимодействия трущихся поверхностей предопределяется состоянием активных слоев покрытий, которое связано с протеканием разнообразных трибологических процессов разупрочнения: механических, тепловых, химических и адсорбционных.

Механические процессы разупрочнения при контактном взаимодействии в системе металл–

водород зависят, в первую очередь, от упруго-пластической деформации материала микроконтактов, дополнительно активируемой тепловыми напряжениями. Этот вид разупрочнения обуславливает формирование дефектов, субструктуры различного уровня и повышение остаточных напряжений. Как правило, механическое разупрочнение структуры поверхностного слоя происходит одновременно с процессами разрушения, в большей или меньшей степени активируя их.

Тепловые процессы разупрочнения протекают под действием генерируемой при трении на микроконтактах теплоты. Этот вид разупрочнения связан с изменением физического состояния фаз гетерогенных материалов или их структуры и определяет вид механизма поверхностного разрушения.

Химические процессы разупрочнения характеризуются образованием тонких пассивирующих пленок на поверхности трения в результате химического взаимодействия активного слоя с внешней средой. Этот вид разупрочнения характерен для всех режимов трения.

Адсорбционные процессы разупрочнения проявляются в результате физического взаимодействия материала с внешней жидкой средой. Происходит снижение твердости материала в его поверхностном слое. Деформация в значительной степени активируется в результате адсорбционного понижения прочности за счет эффекта Ребиндера. Адсорбированные из внешней среды атомы диффундируют в материал к формирующимся при разрыхлении микротрещинам.

В результате реализации данных эффектов поверхностные слои получают меньшую твердость при сохранении исходной высокой пластичности, что предопределяет ускорение процессов структурного поверхностного разрыхления. При попадании техногенной среды белковых веществ на металл на пятне контакта происходит активное взаимодействие ее с поверхностным слоем. Возникают биокоррозионные реакции, скорость протекания которых во многом зависит от биохимического состава техногенной среды, активности микроорганизмов и продуктов их метаболизма. При производстве белковых веществ на фрикционном контакте металлических поверхностей протекают процессы разупрочнения, разрыхления и коррозионного

разрушения активного слоя металла, приводящие к интенсивному изнашиванию трущихся деталей и их биоповреждаемости. Поэтому исследования и изучение взаимодействия водорода с поверхностью металла представляют одно из важнейших направлений в области физики и физической химии поверхностных явлений, а системы металл–водород служат «модельными веществами», прототипами, на которых можно изучать ряд физико-химических явлений при трении. Здесь следует выделить два основных аспекта: 1) распад молекул водорода за счет сил трения и адсорбции на поверхности в атомарном состоянии; 2) кинетику «выхода» водорода из металла и «входа» в него, когда начальное состояние является атомарным, а конечное – молекулярным, и наоборот. Эта проблема существенна, так как водород, введенный в металл, может радикально изменить свойства последнего. Трение создает физико-химические условия протекания или ускорения этих явлений, которые в условиях отсутствия трения практически не проявляются.

ВЫВОД

Теоретически обоснована, методологически разработана и представлена механохимическая модель механизма водородного изнашивания исследуемых металлов и сплавов; установлены основные закономерности протекания трибохимических реакций и путей выделения водорода при трении; объяснена кинетика входа и выхода атомарного водорода в металлах и сплавах; расширена классификация видов взаимодействия поверхностей трения при работе с техногенными водородсодержащими средами; введено понятие о биохимическом взаимодействии и микробиологической (бактериальной) коррозии при наводороживании металлов. Представлены основные способы формирования микроструктуры и фазового состава водородостойких защитных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по триботехнике / Под общ. ред. М. Хебды, А. В. Чичинадзе: В 3-х т. – Т. 1. Теоретические основы. – М.: Машиностроение, 1989. – 400 с.

2. Водород в металлах: Прикладные аспекты / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля; Пер. с англ.: В 2-х т. – М.: Мир, 1981. – Т. 2. – 430 с.

3. Достижения науки о коррозии и технология защиты от нее: Коррозионное растрескивание металлов / Под ред. М. Фонтана, Р. Стзала; Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1985. – 448 с.

4. Гаркунов Д. М. Триботехника. – М.: Машиностроение, 1985. – 424 с.

5. Водород в металлах: Основные свойства / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля; Пер. с англ. в 2-х т. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – 475 с.

6. Гельд П. В., Рябов Р. А., Мохрачева Л. П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. – М.: Наука, 1985. – 232 с.

7. Арчаков Ю. И. Водородная коррозия стали. – М.: Metallurgia, 1985. – 192 с.

8. Дас Аджай Кумар. Разработка технологии нанесения газотермических покрытий для защиты конструкционных сталей от воздействия водородных сред // Дис. ... канд. техн. наук / БПИ. – Мн., 1988. – 235 с.

9. Присевок А. Ф., Овчинников Л. С., Могилев В. И. Автоматизированная оценка пористости напыленных защитных покрытий // Механизация и автоматизация производства. – 1988. – № 9. – С. 13–14.

10. Присевок А. Ф., Кураш В. В., Спиридонов Н. В. Биохимический путь выделения водорода при получении продуктов микробиологического производства // Долговечность трущихся деталей машин. – М.: Машиностроение, 1990. – Вып. 4. – С. 269–274.

11. Присевок А. Ф., Кураш В. В., Спиридонов Н. В. Исследование механизма водородного изнашивания деталей узлов трения технологического оборудования производства микробиологического синтеза // Долговечность трущихся деталей машин. – М.: Машиностроение, 1990. – Вып. 5. – С. 216–224.

12. Шаповалов В. И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сталей и сплавов. – М.: Metallurgia, 1982. – 230 с.

13. Кураш В. В. Технологическое обеспечение формирования эксплуатационных свойств машин производств микробиологического синтеза // Дис. ... канд. техн. наук. – Мн., 1991. – С. 235.

14. Prisevok A. F., Beliaev G. Y., Kipnis I. Y., Timofeev A. V. Mechanism of Metal and Alloy Wearing in Hydrogen-Containing Media // Hydrogen Energy. – 1996. – Vol. 21, № 11/12. – P. 1005–1008.

15. Присевок А. Ф. Технология формирования газотермических водородостойких покрытий. – Мн.: ВУЗ-ЮНИТИ, 1998. – 214 с.

Рецензент докт. техн. наук,
проф. ИСАЕВИЧ Л. А.